

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171180

(43)Date of publication of application : 17.06.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/573
C01B 31/04
// H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 2001-368167

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.2001

(72)Inventor : KONNO HIDETAKA
ARAMATA MIKIO
FUKUOKA HIROFUMI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING C/Si/O COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive C/Si/O composite material.

SOLUTION: This method for manufacturing the C/Si/O composite material is carried out by impregnating graphite with one or more kinds of organic silicon compounds selected from crosslinkable silanes and siloxanes, forming a crosslinked product of the above organic silicon compound in the graphite, heating and reacting the graphite in a nonoxidative gas at 300 to 1200° C. Therefore, the C/Si/O composite material excellent in the oxidation resistance expected as a high temperature structural material can be efficiently manufactured in a simple process in an industrial scale.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-171180
(P2003-171180A)

(43) 公開日 平成15年6月17日 (2003.6.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 35/573		C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 4 G 0 0 1
C 0 1 B 31/04	1 0 1	H 0 1 M 4/02	D 4 G 1 4 6
// H 0 1 M 4/02		4/58	5 H 0 5 0
4/58		C 0 4 B 35/56	1 0 1 W

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-368167 (P2001-368167)

(22) 出願日 平成13年12月3日 (2001.12.3)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 金野 英隆

北海道札幌市中央区南13条西8丁目2-33
-403

(72) 発明者 荒又 幹夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化
学工業株式会社群馬事業所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C / S i / O 複合材料の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 架橋可能なシラン及びシロキサンから選ばれる1種又は2種以上の有機珪素化合物を黒鉛に含浸させ、この黒鉛内において上記有機珪素化合物の架橋物を形成した後、非酸化性ガス中、300～1200℃の温度で加熱、反応させることを特徴とするC / S i / O 複合材料の製造方法。

【効果】 本発明によれば、主に高温構造材料として期待される耐酸化性に優れたC / S i / O 複合材料を単純な工程で効率的かつ工業的規模に製造することが可能となり、その結果、安価なC / S i / O 複合材料を提供することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋可能なシラン及びシロキサンから選ばれる 1 種又は 2 種以上の有機珪素化合物を黒鉛に含浸させ、この黒鉛内において上記有機珪素化合物の架橋物を形成した後、非酸化性ガス中、300～1200℃の温度で加熱、反応させることを特徴とする C/Si/O 複合材料の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の方法によって得られた C/Si/O 複合材料を更に 800～1600℃の温度で熱処理することを特徴とする C/Si/O 複合材料の製造方法。

【請求項 3】 架橋可能な有機珪素化合物として、付加反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物及び硬化性シリコーンレジンから選ばれる少なくとも 1 種を使用した請求項 1 又は 2 記載の C/Si/O 複合材料の製造方法。

【請求項 4】 黒鉛が膨張黒鉛である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の C/Si/O 複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱材料、発熱材料、構造材料、及びリチウムイオン二次電池負極材料などとして有用な耐酸化性に優れた C/Si/O 複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素は電気を良く伝え、優れた高温強度、自己潤滑特性、化学的安定性、加工性を有する等、優れた特徴を有するため、金属溶解用のろつば、製鋼用電極、電気化学用極板、ヒーター、各種構造材料及びリチウムイオン二次電池負極材料として一般的に用いられる高温材料である。しかし、炭素は高温の酸化性雰囲気では焼失してしまう問題があり、その用途が限定されてしまっていた。

【0003】そこで、近年、炭素自体の機能を損なうことなく、耐酸化性を向上させることを目的に、炭素—無機複合材料が開発されている。

【0004】炭素と無機物とを複合化した例としては、SiO₂ や SiC などの無機物をコーティングした無機物コーティング炭素材料、含浸した SiO₂ ガラスを反応により SiC 化した SiC/炭素複合材料、炭素原料と無機物とを混合して製造する炭素/B₄C 及び炭素/B₄C/SiC などの炭素/セラミックス複合材料などがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法で得られた炭素と無機物とを複合化した複合材料は、確かに炭素の欠点である耐酸化性については向上するものの、いずれも SiC を主としたセラミックスとの複合材料であり、それゆえ製造に比較的高温反応が必要になったり、SiC 化するための条件制御が重要になったり

し、結果として工業的規模の生産が困難になったり、製造コストが増え、製品コストが高くなるといった問題点があった。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐酸化性に優れ、しかも安価な C/Si/O 複合材料の製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、特に炭素と SiC を主とするセラミックスの複合材料としなくても、油性成分を選択的に吸着することが知られている黒鉛に架橋可能な有機珪素化合物を含浸させ、これを前駆体とすることにより製造した C/Si/O 複合材料が極めて優れた耐酸化性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記 C/Si/O 複合材料の製造方法を提供する。

〔1〕架橋可能なシラン及びシロキサンから選ばれる 1 種又は 2 種以上の有機珪素化合物を黒鉛に含浸させ、この黒鉛内において上記有機珪素化合物の架橋物を形成した後、非酸化性ガス中、300～1200℃の温度で加熱、反応させることを特徴とする C/Si/O 複合材料の製造方法。

〔2〕〔1〕記載の方法によって得られた C/Si/O 複合材料を更に 800～1600℃の温度で熱処理することを特徴とする C/Si/O 複合材料の製造方法。

〔3〕架橋可能な有機珪素化合物として、付加反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物及び硬化性シリコーンレジンから選ばれる少なくとも 1 種を使用した〔1〕又は〔2〕記載の C/Si/O 複合材料の製造方法。

〔4〕黒鉛が膨張黒鉛である〔1〕～〔3〕のいずれか 1 項記載の C/Si/O 複合材料の製造方法。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0010】本発明の C/Si/O 複合材料の製造方法は、原料として、架橋可能なシラン及びシロキサンから選ばれる 1 種又は 2 種以上の有機珪素化合物を用い、これを黒鉛に含浸させ、この黒鉛内において上記有機珪素化合物の架橋物を形成した後、非酸化性ガス中で 300～1200℃の温度で加熱、反応させることを特徴とする。

【0011】ここで、上記有機珪素化合物（シラン、シロキサン）としては、分子中に珪素原子に結合したアルケニル基等の脂肪族不飽和基、水酸基、水素原子、加水分解性基等の架橋性官能基を 2 個以上有するものであればよく、2 種以上組み合わせてもよい。また、これは直鎖状であっても分岐状であっても環状であってもよく、具体的には下記一般式（1）、（2）で表される直鎖状のオルガノポリシロキサン、式（3）で示される分岐状のオルガノポリシロキサン、式（4）で表される環状のオルガノポリシロキサン、式（5）で表されるシランや

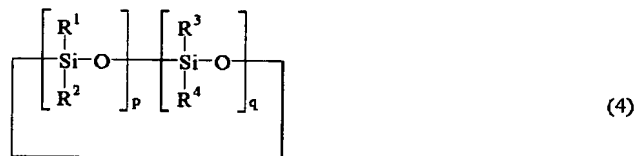
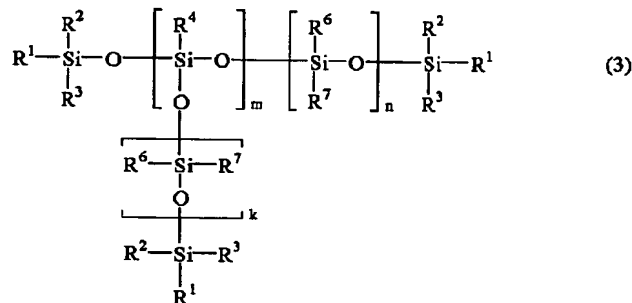
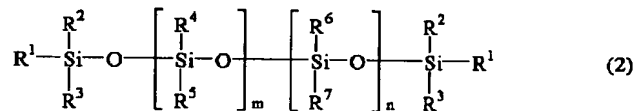
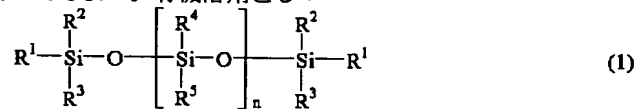
シリコーンレジン等が例示される。

【0012】これらの有機珪素化合物は、液状であることが好ましいが、シリコーンレジン等で軟化点を有するものであれば固体であってもよい。また、有機珪素化合物を溶解させることができる有機溶剤や非反応性のシリコーンオイルで希釈して使用してもよい。有機溶剤とし*

*ては、トルエンやキシレン等が例示され、非反応性のシリコーンオイルとしてはジメチルポリシロキサンオイル等が例示される。

【0013】

【化1】



【0014】上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ は、独立して水素原子、水酸基、加水分解性基、又は1価炭化水素基を示す。この場合、加水分解性基としては、アルコキシ基、アルケニロキシ基、アシロキシ基等の炭素数1～6のものが好ましい。また、1価炭化水素基としては、炭素数1～12、特に1～8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が例示される。

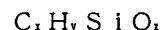
【0015】また、上記式において、 m, n, k は0～2000、特に0～1000であり、 p, q は0～10であるが、 p, q は同時に0になることはなく、 $p+q$

が3～10であることが好ましい。

【0016】本発明における原料である架橋可能なシラン、シロキサンは一般的なシリコーン製造で用いるものであれば特に限定しないが、通常、有機シロキサンポリマーのごとき有機珪素系高分子の鎖状ポリマーは、特に非酸化性気流中での加熱によって、その主鎖結合が容易に熱解裂を起こして低分子物（たとえば、環状の3～6量体）に分解することにより揮散しやすくなってしまう。これに対して、たとえばハイドロシリレーション反応により形成される珪素-炭素結合は、熱に対して強いことから、このようなことによって高度に架橋した場合は低分子化が起こりにくく、起こったとしても高度に架橋しているので揮散しにくいものになる。これによって、焼成過程においても揮散することなく有効に無機物化することができることから、特に上記一般式(1)～(5)において、分子内にSiH基を好ましくは2個以

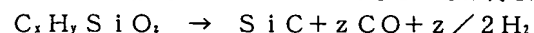
上、特に 3 個以上有するシラン及び／又はシロキサンと、分子内にアルケニル基、アルキニル基といった脂肪族不飽和基を好ましくは 2 個以上有するシラン及び／又はシロキサンとを使用し、白金、白金化合物等の公知のハイドロシリレーション触媒の存在下に、黒鉛内でハイドロシリレーション反応して架橋物を形成する付加反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物が好ましい。また、分子内に水酸基やアルコキシ基、アシロキシ基等の加水分解性基を有し、触媒反応又は無触媒反応によって縮合し、高度に架橋することが可能なシリコーンレジンを使用することも好ましい。

【0017】更に、本発明で原料として用いる有機珪素化合物（シラン、シロキサン、これらの混合物）は、下記平均式



で示されるものであることが好ましい。ここで、 x 、 y 、 z は正数で $x-z > 0$ であることが好ましい。

【0018】すなわち、本発明における炭化珪素の生成反応は下式により起こり、完全に炭化珪素化する必要はないが、理論的には $x-z = 1$ であることが好ましい。



【0019】しかし、炭素源として黒鉛も寄与すること、またハイドロシリレーション反応では、若干ロスも見込まれることから、 $x-z$ が 0 より大きなシラン、シロキサン又はその混合物、好ましくは 0.9～1.5、更に好ましくは 1.0～1.2 となるシラン、シロキサン又はその混合物が好適に用いられる。 $x-z$ が 0 以下では原料中の酸素の割合が多くなり、収率の低下及び電気伝導度等の特性が劣ることがあり、逆に $x-z$ が 1.5 より大きいと、生成した C/Si/O 複合材料中に炭素分が多くなり、やはり収率が低下してしまうおそれがある。そのため $x-z$ は $0 < x-z \leq 1.5$ であることが好ましい。

【0020】本発明はこれら原料を黒鉛に含浸させた後、熱硬化または触媒反応によって硬化させて、高度な架橋物とする。この場合、含浸させる黒鉛は、気孔を有すれば特に限定されないが、数十倍の油性液体を吸着できる特性を持つ膨張黒鉛を用いることが、生産性、効率の点から好ましい。熱硬化または触媒反応の条件は、使用する架橋可能な有機珪素化合物の種類等に応じた公知の条件とし得るが、付加反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物の場合は、加熱硬化させることが好ましく、50～500℃、特に 80～400℃で硬化させることが好ましい。硬化性シリコーンレジンの場合は室温で硬化させても加熱して硬化させてもよい。

【0021】次いで、上記高度な架橋物を非酸化性ガス雰囲気中、300～1200℃、好ましくは 400～1100℃の温度範囲で反応させる。1200℃を超えると、未反応及び熱分解生成物が急激に発生し、耐酸化性に優れた C/Si/O 複合材料が得られないためであ

る。この場合、非酸化性ガス雰囲気としては、窒素やアルゴン、ネオン等の不活性ガスが挙げられる。また、処理時間は 10 分～10 時間、特に 30 分～5 時間とすることが好ましい。

【0022】上記原料を上記処理温度で加熱・反応することで、大気中 1000℃における重量減少率が 10% 以下、特に 1% 以下の耐酸化性に優れた C/Si/O 複合材料が製造でき、この場合、重量減少は初期の段階で見られ、それ以降は殆ど重量減少しないため、この C/Si/O 複合材料は目的、用途によってはそのままでも使用することは可能であるが、初期の段階から更に耐酸化性を向上したい用途に使用する場合は、この C/Si/O 複合材料を更に高温で処理することで、更に飛躍的に耐酸化性を向上した C/Si/O 複合材料を製造することができる。この場合、処理温度は上記非酸化性ガス雰囲気下での加熱処理よりも高温で、800～1600℃、特に 1000～1300℃の範囲が好ましい。処理温度が 800℃より低いと C/Si/O 複合材料中の不安定な部位の酸化による安定化が図れず、耐酸化性が向上しないことがあり、逆に 1600℃より高いとそれ以上の効果が見られないばかりか、炉材の選定が困難になったり、電力コストの上昇を招くことがある。なお、処理時間は 10 分～10 時間、特に 30 分～5 時間とすることが好ましい。

【0023】なお、製造方式についても特に限定せず、連続法、回分法での製造が可能であり、具体的には流動層反応炉、回転炉、堅型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉等がその目的によって適宜使用することができる。

【0024】本発明で得られる C/Si/O 複合材料における各成分の比率は、原料の選択等により種々調整することができるが、耐酸化性や電気伝導性等を考えると、炭素 5～85%（重量%、以下同様）、珪素 5～70%、酸素 3～60%（合計で 100%）、特に炭素 10～70%、珪素 10～60%、酸素 5～50%（合計 100%）であることが好ましい。

【0025】本発明で得られる C/Si/O 複合材料は、実質的に炭素、珪素及び酸素からなるものである。ここで、実質的に炭素、珪素、酸素からなるとは、他の元素は、不純物的な量で含有することが許容される以外は存在しないことを意味する。この場合、他の元素の含有量は 1 重量%以下、特に 0.1 重量%以下であることがよい。

【0026】また、本発明で得られる C/Si/O 複合材料は、通常、大気中 1000℃における重量減少率が 10% 以下、特に 1% 以下である、従来にない耐酸化性に優れた C/Si/O 複合材料である。この場合、大気中 1000℃の重量減少は瞬間的に生じ、それ以降は殆ど重量減少が生じないことが本発明の特徴的なことである。この理由は、C/Si/O 複合材料中に残存する不

安定な部位を酸化反応により安定化したためと考えられる。大気中1000℃における重量減少率が10%を超えると、例えば、ヒーター等の発熱材料、炉心管等の構造材料として使用した場合、高温大気雰囲気での使用に耐えられず、非酸化性雰囲気での用途に限定されてしまう。

【0027】また、本発明で得られるC/Si/O複合材料は、 $1 \times 10^{-5} \sim 10^1 \Omega \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^{-4} \sim 10^2 \Omega \text{cm}$ の電気伝導率を有し、従来の炭素複合材料に比べ、かなり高い熱伝導率を有していることも特徴的である。このように高い熱伝導率を有するため、発熱材料、リチウムイオン二次電池負極材料等、電気伝導率を有する必要のある用途への応用を図ることができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0029】[実施例1] 粒径約130 μm の膨張黒鉛4.4gにあらかじめメチルビニルシクロシロキサン（信越化学工業（株）製 LS-8670=1, 3, 5, 7テトラメチル-1, 3, 5, 7テトラビニルシクロテトラシロキサン）43gとメチル水素シリコーンオイル（信越化学工業（株）製 KF-99）31gの混合物に白金触媒100ppmを添加した付加反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物にトルエンを50g添加した溶液を投入し、これらをよく混合してこの組成物を膨張黒鉛に吸着（含浸）させた。その後、大気下で300℃、1時間加熱し、この組成物を硬化させ、その後アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間熱処理して粉状のC/Si/O複合材料を得た。こうして作成した複合材料をペレット状に成型し、大気中で1000℃で1時間焼成を行った。この焼成前後のC/Si/O複合材料の収率、分析結果及びこのようにして製造したSi/C/Oコンポジットの大気中1000℃での耐酸化試験結果を表1に示した。

【0030】[実施例2] 粒径約60 μm の膨張黒鉛4.4gにあらかじめメチルビニルシクロシロキサン（信越化学工業（株）製 LS-8670=1, 3, 5, 7テトラメチル-1, 3, 5, 7テトラビニルシクロテトラシロキサン）43gとメチル水素シリコーンオイル（信越化学工業（株）製 KF-99）31gの混合物に白金触媒100ppmを添加した付加反応硬化性オルガノポリシロキサン組成物に溶媒としてシリコーンオイル（信越化学工業（株）製 KF-96 0.65cs）を50g添加した溶液を投入し、これらをよく混合してこの組成物を膨張黒鉛に吸着（含浸）させた。その後、大気下で300℃、1時間加熱し、この組成物を硬化させ、その後アルゴン雰囲気下、1000℃で1時間熱処理して粉状のC/Si/O複合材料を得た。こうして作成した複合材料をペレット状に成型し、大気中で1000℃で1時間焼成を行った。この焼成前後のC/Si/O複合材料の収率、分析結果及びこのようにして製造したSi/C/Oコンポジットの大気中1000℃での耐酸化試験結果を表1に示した。

【0031】[比較例1] 粒径約130 μm の膨張黒鉛4.4gにあらかじめジメチルシリコーンオイル（信越化学工業（株）製 KF-96 10cs）74g、白金触媒100ppmを添加した混合物にトルエンを50g添加した溶液を投入し、これらをよく混合して混合物を膨張黒鉛に吸着（含浸）させた。その後、大気下で300℃、1時間加熱し、次いでアルゴン雰囲気下、1000℃で1時間熱処理して無機粉体を得た。こうして作成した無機粉体をペレット状に成型し、大気中で1000℃で1時間焼成を行った。この焼成前後の材料の収率、分析結果及びこのようにして製造したSi/C/Oコンポジットの大気中1000℃での耐酸化試験結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
C/Si/O複合材料収率 (%)		94	95	6.0
C/Si/O複合材料 組成分析 (%)	Si	39	39	2.5
	C	39	40	96.0
	O	22	21	1.5
	H	<0.1	<0.1	<0.1
焼成後のC/Si/O複合材料 収率 (%)		85	87	2.0
焼成後のC/Si/O 複合材料組成分析 (%)	Si	44	44	43
	C	23	23	8
	O	33	33	49
	H	<0.1	<0.1	<0.1
焼成物の耐酸化性 (1000℃×20hr 大気下重量変化)		-0.5%	-0.4%	*

* 残物が少なく測定せず

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、主に高温構造材料として期待される耐酸化性に優れたC/Si/O複合材料を*

* 単純な工程で効率的かつ工業的規模に製造することが可能となり、その結果、安価なC/Si/O複合材料を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72) 発明者 福岡 宏文
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社群馬事業所内

Fターム(参考) 4G001 BA60 BA77 BB51 BC71 BD22
BD37
4G146 AA02 AB01 AD08 AD19 AD25
AD26 BA02 CA08 CB20 CB35
5H050 AA19 BA17 CB08 DA09 EA29
GA02 GA11 GA23 GA26 GA27
HA14